

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182813

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H01F 1/053
C22C 38/00
H01F 41/02

(21)Application number : 10-355721

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.12.1998

(72)Inventor : HAMADA RYUJI
YOSHIKAWA MASAO
MINOWA TAKEHISA

(54) RARE EARTH/IRON/BORON BASED PERMANENT MAGNET AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent corrosion for a long term by sticking alkali silicate aqueous solution dispersed in metal fine particles on the surface of a magnet and forming a vitrescent protective layer.

SOLUTION: The surface of a rare earth/iron/boron based permanent magnet is covered with a vitrescent protective layer in which metal fine particles are dispersed. The vitrescent protective layer is composed of alkali silicate such as water glass whose main component is Na₂O and SiO₂, potassium silicate and lithium silicate. Thickness of the vitrescent protective layer is set to be about 5 nm-50 μm. Metal constituting the metal fine particles is at least one kind selected out of Mg, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo and Sn or these alloy or these compound. Mean grain diameter of the metal fine particles is set to be about 5 nm-50 μm. Rate of the metal fine particles in the glass type protective layer is set to be about 10-90 vol% to the whole volume.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-26442

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.12.2004

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-182813

(P2000-182813A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 F 1/053		H 0 1 F 1/04	H 5 E 0 4 0
C 2 2 C 38/00	3 0 3	C 2 2 C 38/00	3 0 3 D 5 E 0 6 2
H 0 1 F 41/02		H 0 1 F 41/02	G

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-355721

(22) 出願日 平成10年12月15日 (1998. 12. 15)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 浜田 隆二

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 吉川 昌夫

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 100062823

弁理士 山本 亮一 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類・鉄・ボロン系永久磁石及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐食性に優れた希土類・鉄・ボロン系永久磁石及び安価かつ簡便な該永久磁石の製造方法を提供する。

【解決手段】 金属微粒子を分散したアルカリ性酸塩水溶液を、希土類・鉄・ボロン系永久磁石の表面に被着した後、加熱処理を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属微粒子が分散したガラス状保護層により表面が被覆されていることを特徴とする希土類・鉄・ボロン系永久磁石。

【請求項2】 ガラス状保護層の厚さが5nm～50μmである請求項1記載の希土類・鉄・ボロン系永久磁石。

【請求項3】 金属微粒子の平均粒径が5nm～50μmである請求項1記載の希土類・鉄・ボロン系永久磁石。

【請求項4】 ガラス状保護層における金属微粒子の割合が、それらの総体積に対して、10～90vol%である請求項1記載の希土類・鉄・ボロン系永久磁石。

【請求項5】 金属微粒子を分散したアルカリ性酸塩水溶液を、希土類・鉄・ボロン系永久磁石の表面に被着した後、加熱処理を行うことを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の希土類・鉄・ボロン系永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、高耐食性を有する希土類・鉄・ボロン系永久磁石及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】希土類永久磁石は、磁気特性、経済性等に優れていることから、電気・電子機器の分野で多用されており、近年、ますます、その高性能化が要求されている。希土類永久磁石の中でも、Nd₂Fe₁₄B₁等からなる希土類・鉄・ボロン系永久磁石は、SmCo₅やSm₂Co₁₇等からなる希土類コバルト系磁石とは異なり、高価なSmやCoを多量に必要とせず、また、その主要元素であるNdは豊富に存在するため原材料費が非常に安く、さらに、磁気特性についても希土類コバルト系磁石をはるかに凌ぐことから、極めて優れた永久磁石である。そのため、これまで希土類コバルト系磁石を使用してきた小型磁気回路のみならず、ハードフレイトや電磁石を使用していた分野でも、希土類・鉄・ボロン系永久磁石が利用されつつある。しかしながら、希土類・鉄・ボロン系永久磁石は、主成分として希土類元素及び鉄を含有するので耐食性が低い。そのため、湿気のある空気中で、短時間の内に容易に酸化し、その結果、磁気回路に組み込んだ場合、磁気回路の出力が低下したり、機器周辺が汚染したりするという問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】希土類・鉄・ボロン系永久磁石の耐食性を改善するため、例えば、樹脂塗装、イオンプレーティング等の気相めっき、Niめっき等の湿式めっきといった各種表面処理法が提案されている。しかし、これらの表面処理法は複雑な工程を必要とするため、表面処理コストが高くなるという問題があった。

この問題に対処するため、より簡易な表面処理法として、希土類・鉄・ボロン系永久磁石に、クロム酸処理のみを施す方法が提案されている（特開平6-302420号公報）。しかし、この方法は、クロム酸処理を施す前に、硝酸等による酸洗浄処理を必要とし、また、クロム酸処理液の廃液処理が困難であることから、必ずしも表面処理コストが安価であるとは言えなかった。その他、廃液処理が容易で安価なアルカリ性酸塩水溶液を用いて、希土類・鉄・ボロン系永久磁石の表面に、ガラス状保護層を形成する方法が提案されている（特開平9-7868号公報）。しかし、この方法は、ある程度の防錆効果が認められるものの、長期間、湿気をおびた空气中に放置すると腐食が始まり、十分な耐食性を得るには至らなかった。そこで、本発明は、耐食性に優れた希土類・鉄・ボロン系永久磁石及び安価で簡便なその製造方法を提供することを課題とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、希土類・鉄・ボロン系永久磁石に対する耐食性被膜及びその形成法について鋭意検討した結果、金属微粒子を分散したアルカリ性酸塩水溶液を磁石表面に被着してガラス状保護層を形成することにより、長期間、腐食が防止され、また、従来の表面処理法より安価に表面処理ができ、かつ廃液処理が容易であることを知見し、諸条件について検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、金属微粒子が分散したガラス状保護層により表面が被覆されていることを特徴とする希土類・鉄・ボロン系永久磁石、並びに金属微粒子を分散したアルカリ性酸塩水溶液を、希土類・鉄・ボロン系永久磁石の表面に被着した後、加熱処理を行うことを特徴とする該永久磁石の製造方法である。本発明の希土類・鉄・ボロン系永久磁石は、後述する理由により、ガラス状保護層の厚さが5nm～50μm、金属微粒子の平均粒径が5nm～50μm、ガラス状保護層における金属微粒子の割合は、それらの総体積に対して、10～90vol%であることが好ましい。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の希土類・鉄・ボロン系永久磁石は、上記したように、金属微粒子が分散したガラス状保護層により表面が被覆されていることを特徴とする。このガラス状保護層は、主として、Na₂OとSiO₂を主成分とする水ガラス、けい酸カリウム、けい酸リチウム等のアルカリ性酸塩から構成される。ガラス状保護層の厚さは、5nm～50μmが適当であり、特に100nm～10μmの範囲にあると、高耐食性の効果が顕著に現れる。厚さが5nm未満では、磁石表面の凹凸に対して十分な被覆ができず、したがって、良好な耐食性は得られない。一方、厚さが50μmを超えると、耐食性については問題はないが、厚さを均一に形成、維持することが困難となる。また、ガラス状保護層

を特に厚くしたものは、そうでないものに比べ、両者の形状、大きさを同一にした場合に、全体の体積中に占める磁石の体積割合が小さくなるため、磁石の性能の点からも好ましくない。

【0006】金属微粒子を構成する金属としては、Mg、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Snの中から選ばれる少なくとも1種又はこれらの合金や化合物が挙げられる。金属微粒子の平均粒径は、5nm～50μm、特に5nm～10μmが好ましい。平均粒径が5nm未満になると、金属微粒子の製造が困難となり、生産コストが高くなる。一方、平均粒径が50μmを超えると、金属微粒子が存在する部分のガラス状保護層の厚さが50μmを超えてしまうことになり、上述した理由から好ましくない。また、微粒子の粒径が大きくなりすぎると、ガラス状保護層で微粒子を保持するのが困難となり、微粒子が脱粒しやすくなる。

【0007】ガラス状保護層における金属微粒子の割合は、それらの総体積に対して、10～90vol%であることが好ましい。金属微粒子の割合が10vol%未満では、耐食性の効果が十分に得られず、また、90vol%を超えると、ガラス状保護層に金属微粒子を保持するのが困難となり、微粒子が脱粒しやすくなる。

【0008】本発明において、金属微粒子を分散したガラス状保護層を設けたことにより、単なるガラス状保護層で被覆した場合に比べて、耐食性がより向上する詳細な理由は不明であるが、おおよそ以下のように考えられる。すなわち、金属微粒子は表面の活性が高いため、表面が先に酸化されやすく、その結果、磁石の表面は陰極防食されるという理由である。特に、卑金属であるMg、Al、Mn、Zn等の金属微粒子は、酸化されやすいので効果的である。また、金属微粒子が分散すると、ガラス状保護層に凹凸が生じて腐食電流が分散するため、各腐食孔に流れる腐食電流が少なくなり、その結果、磁石素地の腐食速度が遅くなるという理由も考えられる。

【0009】ガラス状保護層で被覆する希土類・鉄・ボロン系永久磁石の組成成分割合は、通常、希土類元素5～40重量%、鉄50～90重量%、ボロン2～8重量%である。希土類元素としては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu、Ybの中から選択される1種又は2種以上を使用する。特に、Ce、La、Nd、Pr、Dy、Tbの内、少なくとも1種を含むのが好ましい。また、希土類・鉄・ボロン系永久磁石の鉄の一部をCoで置換することにより温度特性を改善することができる。ただし、Coの添加量が0.1重量%未満では十分な温度特性改善効果が得られず、15重量%を超えると、ガラス状保護層の保持力が低下するので、Coの添加量は0.1～15重量%の範囲が好ましい。また、磁気特性の改

善、コスト低減のために、Ni、Nb、Al、Ti、Zr、Cr、V、Mn、Mo、Si、Sn、Cu、Ca、Mg、Pb、Sb、Ga、Znの中から選択される少なくとも1種を上記磁石に添加することができる。

【0010】本発明の希土類・鉄・ボロン系永久磁石を製造するには、まず、上記アルカリけい酸塩に、必要なイオン交換水を加えて適当な濃度とし、これに金属微粒子を分散させて、アルカリけい酸塩水溶液を調製する。アルカリけい酸塩として、水ガラスを使用する場合、その主成分であるSiO₂とM₂O（MはNa、K、Li等のアルカリ金属）のモル比は、ガラス状保護層の性質を決定する重要な因子の一つであり、具体的には、モル比を1.5～20.0の範囲にするのが好ましい。モル比が1.5未満であると、ガラス状保護層中のアルカリイオン濃度が高くなり、アルカリイオンが大気中の水分と反応して耐水性が低下する。また、ガラス状保護層中のアルカリイオン濃度が高いと、水分と反応したアルカリイオンが、さらに大気中の二酸化炭素と反応して炭酸塩を析出し、その結果、機器周辺を汚染することになる。一方、モル比が20.0を超えると、アルカリイオン濃度が低くなり、加熱処理時にシラノール基が脱水縮合する結果、ガラス状保護層の収縮が過度に起こってクラックが生じるため、十分な耐食性を得ることができなくなる。なお、好適なモル比に調整するため、超微粒子状シリカ、コロイダルシリカ等を水ガラスに添加してもよい。

【0011】金属微粒子は、その形状、比重、粒径等によっては、沈降したり浮んだりして分散状態を維持しにくい場合がある。このような場合は、超音波を使用したり、スターラーで攪拌したりするとよい。また、金属微粒子の分散性を向上させるため、アルカリけい酸塩水溶液に界面活性剤を添加してもよい。

【0012】次に、金属微粒子を分散したアルカリけい酸塩水溶液を、希土類・鉄・ボロン系永久磁石の表面に被着する。被着方法としては、上記水溶液中に希土類・鉄・ボロン系永久磁石を浸漬したり、磁石表面に水溶液を塗布や噴霧したりする方法が例示される。

【0013】最後は、アルカリけい酸塩水溶液を被着した希土類・鉄・ボロン系永久磁石を加熱する。加熱処理する際の加熱温度は、水分の蒸発及びシラノール基の脱水縮合が十分に起こるように、50～450℃、特に120～450℃の範囲が好ましい。加熱温度が50℃未満では、水分の蒸発及びシラノール基の脱水縮合が十分に起こらず、また、処理時間が長くなるため、コストの面でも好ましくない。120℃以上では、水分の蒸発及びシラノール基の脱水縮合が十分に起こり、450℃を超えると、希土類・鉄・ボロン系磁石の組織に影響して、磁気特性が劣化する。また、加熱時間は、1～120分が好ましい。加熱時間が1分未満では、水分の蒸発及びシラノール基の脱水縮合が十分に進行せず、一方、

120分を超えると、耐食性の点では問題ないが、生産性が低下し、コスト的に好ましくない。なお、上記したアルカリ性酸塩水溶液の被着及びその後の加熱工程を2回以上繰り返しても差し支えない。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施態様を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0015】（実施例1～6、比較例1～2）Ar雰囲気下、高周波溶解法により、 $32\text{Nd}-1.2\text{B}-59.8\text{Fe}-7\text{Co}$ （重量比）の組成を有するインゴットを作製した。このインゴットをジョウクラッシャーで粗粉碎し、さらに窒素ガスによるジェットミルで微粉碎して、平均粒径 $3.5\mu\text{m}$ の微粉末を得た。次に、この微粉末を 10kOe の磁界が印加された金型内に充填し、 $1.0\text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。続いて、真空中、 $1,100^\circ\text{C}$ で2時間焼結した後、 550°C で1時間、時効処理を施して永久磁石を作製した。得られた永久磁石から、径 21mm ×厚さ 5mm 寸法の磁石片を切り出し、パレル研磨処理を行った後、超音波水洗を行い、これを試験片とした。一方、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ （モル比）を4.0に調整したアルカリ性酸ナトリウ

ム水溶液に、表1に示す種類、濃度の金属微粒子（平均粒径は、いずれも $5\sim 10\mu\text{m}$ ）を混合して水性懸濁液を作製し、スターラーで攪拌しながら使用した。この懸濁液に上記試験片を浸漬した後、熱風型オーブン中で、 150°C 、20分間の加熱処理を行った。得られた各試験片のガラス状保護層の厚さは、表1に示す通りであった。その後、 80°C 、 $90\%\text{RH}$ の条件下で、500時間経過後における上記試験片の外観を観察して、耐食性に関する評価を行い、その結果を表1に示した（実施例1～6）。また、比較例1、2として、それぞれ、未処理の試験片、金属微粒子を含有しないガラス状保護層を被覆した試験片について、同様の評価を行い、その結果を表1に示した。表1から分るように、未処理品や金属微粒子を含有しないガラス状保護層を被覆した試験片に比べて、金属微粒子が分散したガラス状保護層を被覆した試験片は、耐食性がかなり向上した。また、金属微粒子の濃度が少ない場合、耐食性はやや低下するが、金属微粒子を含有しない場合に比べて、耐食性はかなり向上した。

【0016】

【表1】

	金属微粒子の種類	濃度 (vol%)	ガラス状保護層 の厚さ (μm)	80°C 、 $90\%\text{RH}$ 500時間後の外観
比較例1	—	—	—	全面に発錆
実施例1	Al	5	5	点錆発生
実施例2	Mn	5	5	点錆発生
実施例3	Zn	5	5	点錆発生
実施例4	Al	20	6	変化なし
実施例5	Mn	20	6	変化なし
実施例6	Zn	20	6	変化なし
比較例2	—	—	5	ほぼ全面に発錆

【0017】（実施例7～13、比較例3） $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ （モル比）を4.0に調整した酸性酸ナトリウム水溶液に表2に示す平均粒径の金属亜鉛微粒子（濃度は $20\text{vol}\%$ ）を混合して、水性懸濁液を作製した。この懸濁液をスターラーで攪拌しながら、実施例1と同様に処理して作製した試験片を浸漬した後、熱風型オーブン中で、 150°C 、20分間の加熱処理を行った。得られた各試験片のガラス状保護層の厚さは、表2に示す通りであった。耐食性の評価は、 80°C 、 $90\%\text{RH}$ の条件下で、500時間経過後における上記試験片の外観を観察して行い、その結果を表2に示した（実施例7～

13）。また、比較例3として、平均粒径 $100\mu\text{m}$ の金属亜鉛微粒子を分散したガラス状保護層を被覆した試験片について、同様の評価を行い、その結果を表2に示した。表2から分るように、金属微粒子の平均粒径が $100\mu\text{m}$ の場合は、ガラス状保護層から金属微粒子が脱粒しやすくなり、均一な膜厚のガラス状保護層を形成することが困難であった。また、金属微粒子の平均粒径を $10\mu\text{m}$ 以下にすると耐食性及び均一な膜厚のガラス状保護層の形成、維持の点で好適であった。

【0018】

【表2】

	粒 径 (μm)	ガラス状保護層 の厚さ (μm)	80℃、90%RH 500時間後の外観
実施例7	0.5	2	変化なし
実施例8	1	3	変化なし
実施例9	2	4	変化なし
実施例10	5	5	変化なし
実施例11	10	10	変化なし
実施例12	50	50	変化なし、わずかに発塵
比較例3	100	100	金属微粒子が脱粒、膜厚不均一

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、単純な工程かつ低コス

トで耐食性に優れた希土類・鉄・ボロン系永久磁石が得られるため、産業上の利用価値は極めて高い。

フロントページの続き

(72)発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化
学工業株式会社磁性材料研究所内Fターム(参考) 5E040 AA04 AA19 BC01 BD01 CA01
HB11 HB14 NN05
5E062 CC03 CD04 CF01 CG02 CG07